

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-243885

(43)Date of publication of application : 30.10.1991

(51)Int.Cl.
C08K 3/18
B01J 13/00
C08L 33/14
C09K 3/18
D06M 13/165
D06M 15/277

(21)Application number : 02-038370

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.1990

(72)Inventor : SHIOJI GENSHIROU

KAMATA TAKASHI

(54) WATER-REPELLENT AND OIL-REPELLENT FLUORO AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject stable composition having improved water-repellent and oil-repellent property especially for all fibers by compounding a fluorine-containing copolymer aqueous emulsion having a zeta potential of a specific value.

CONSTITUTION: The objective composition comprises a fluorocopolymer aqueous emulsion having a zeta potential of 2+50mV (preferably +70 to +100mV) and preferably containing a nonionic surfactant and a cationic surfactant slightly soluble in water. The copolymer is preferably composed from a polymerizable compound comprising a (meth)acrylate or (meth)acrylamide each having an ammonium salt group on the side chain thereof.

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-243685

⑬ Int. CL⁵

C 09 K 3/18
B 01 J 13/00
C 08 L 33/14
C 09 K 3/18
D 06 M 13/165
15/277

識別記号

102
A
LJC
103

府内整理番号

8318-4H
6345-4G
8016-4J
8318-4H
9048-4L
9048-4L
9048-4L

⑭ 公開 平成3年(1991)10月30日

D 06 M 15/277
13/18

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑮ 発明の名称 フッ素系撥水撥油剤組成物

⑯ 特 願 平2-38370

⑰ 出 願 平2(1990)2月21日

⑱ 発明者 塩治 源市郎 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1

⑲ 発明者 錦田 俊 神奈川県横浜市緑区荏田町297-3

⑳ 出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉑ 代理人 弁理士 内田 明 外2名

明細書

1. 発明の名称

フッ素系撥水撥油剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 含フッ素共重合体が水分散されてなるエマルジョンのゼータ電位が+56mV以上であるフッ素系撥水撥油剤組成物。
2. エマルジョン中には、水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤が含まれている請求項1に記載の組成物。
3. エマルジョン中には、ノニオン系界面活性剤と水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤とが含まれている請求項1に記載の組成物。
4. 含フッ素共重合体を構成する、共重合可能な重合性化合物が、カチオン性側鎖を有するものである請求項1に記載の組成物。
5. カチオン性側鎖を有する重合性化合物が、側鎖にアンモニウム塩を有する(メタ)アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのごときフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の重合体あるいはこれと(メタ)アクリル酸エステル、無水マレイン酸、クロロブレン、ブクジエン、メチルビニルケトンのごと

リレート又は、側鎖にアンモニウム塩を有する(メタ)アクリルアミドである請求項4に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、改良されたフッ素系撥水撥油剤組成物に関するものであり、更に詳しく言えば、フルオロアルキル基含有の重合し得る化合物とこのフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを構成単位として含む共重合体よりなる化合物で、特に全繊維に対して撥水撥油性の改良された撥水撥油剤に関するものである。

〔従来の技術〕

従来より、バーフルオロアルキル基を含有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのごときフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の重合体あるいはこれと(メタ)アクリル酸エステル、無水マレイン酸、クロロブレン、ブクジエン、メチルビニルケトンのごと

他の組合し得る化合物との共重合体よりなる撥水撥油剤は知られている。

しかるに、前記のごとき従来の撥水撥油剤は、撥油性については満足し得る性能を有するのであるが、撥水性については必ずしも満足し得る性能を有するものでなかった。このために、従来のフッ素含有の撥水撥油剤は、ビリジニウム第4級塩型の撥水剤あるいはバラフィン錠の撥水剤などを併用して、撥水性を強化するなどしていた。

こういった従来の撥水撥油剤が有する欠点を解消して、実用に耐え得る改良された撥水撥油剤を提供するために、フルオロアルキル基含有の組合し得る化合物に塩化ビニルおよび／もしくはステアリル(メタ)アクリレートを特定の割合で共重合させる事によって、撥油性を損なうことなく、撥水性を向上せしめる事は知られている。

また、天然繊維に対する撥水性の改善を目的として、従来よりエマルジョンにステアリル

トリメチルアンモニウムクロライドのような水に対して溶解性の高いカチオン系界面活性剤を加え性質を改善させる試みは行なわれてきた。しかしながらこれらの処理剤も、ポリエスチルなどの合成繊維に対しては高い撥水性を発現するものの、綿などの天然繊維に処理した場合、ポリエスチルなどの合成繊維に処理した場合に比べて、満足いく高い撥水性を発現することが不可能であった。

【発明の解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術が有していた綿などの天然繊維に対しての撥水性の不足を解消し、全繊維に対して常に高い撥水性を発現せしめようとするものである。

【課題を解決するための手段】

本発明者は、かかる従来の撥水撥油剤が有する欠点を解消して、全繊維に対して常に高い撥水性を発現しうる撥水撥油剤を提供する事を目的として幾々の研究、検討を重ねた結果、水分數型のフッ素系撥水撥油剤において、含フッ素

共重合体を含有しているエマルジョンのゼータ電位を+50mV以上にする事によって、全繊維に対して常に高い撥水性を発現しうることを見出して本発明に至った。

すなわち本発明は、フルオロアルキル基含有の組合し得る化合物とこのフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを構成単位として含む含フッ素共重合体よりなる水分數型のフッ素系撥水撥油剤において、水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤を使用するか、および／もしくは水に対して溶解性の低いカチオン含有の共重合可能な化合物を含フッ素共重合体の構成単位とすることによってゼータ電位を+50mV以上に設定せしめることができ、これにより全繊維に対して常に高い撥水性を発現することが可能なフッ素系撥水撥油剤組成物を提供するものである。

本発明における水分數型のフッ素系撥水撥油剤に+50mV以上(上限は特にないが、工業的実施においては+70~100mV以下が好ましい。)

のゼータ電位を付与せしめる方法としては、組合時および／もしくは組合後に界面活性剤として水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤を加えるか、もしくは水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤をノニオン系界面活性剤と併用する事が好ましい。カチオンとノニオン系界面活性剤の併用割合は、前者対後者の重量部基準で1:10~10:1であり、好ましくは1:10~5:10である。

カチオン系界面活性剤としては一般に、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等の炭素数10以上の長鎖アルキル基を1つ含むモノアルキルトリメチルアンモニウムクロライドやジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の炭素数10以上の長鎖アルキル基を2つ以上含むジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、トリアルキルモノメチルアンモニウムクロライド、テトラアルキルアンモニウムクロライドやステアリルジメチルアミンの酢酸塩等の炭素数10以上の長鎖アルキル基を1つ含むモノア

ルキルジメチルアミンの酢酸塩やラウリルアミンの様な炭素数10以上の長鎖アルキル基を持つモノアルキルアミンなどをあげることができます。

しかしながら、たとえばステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等の炭素数20以上の長鎖アルキル基を持つモノアルキルトリメチルアンモニウムクロライドや、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の炭素数12以上の長鎖アルキル基を持つジアルキルジメチルアンモニウムクロライドや、アルキル基の炭素数の合計が24以上の、トリアルキルモノメチルアンモニウムクロライド、テトラアルキルアンモニウムクロライドや、ベヘニルジメチルアミンの酢酸塩等の炭素数20以上の長鎖アルキル基を持つモノアルキルジメチルアミンとその塩、あるいはラウリルアミンの様な炭素数12以上の長鎖アルキル基を持つモノアルキルの1級アミンなどを例示する事が可能である。このうちここで示した4級アンモニウムの対アニオンとしては、クロライド、プロマイドなどのハロ

水に対しての溶解性の低いカチオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。

水に対して溶解性の低いカチオン系界面活性剤としては、ベニルトリメチルアンモニウムクロライド等の炭素数20以上の長鎖アルキル基を持つモノアルキルトリメチルアンモニウムクロライドや、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の炭素数12以上の長鎖アルキル基を持つジアルキルジメチルアンモニウムクロライドや、アルキル基の炭素数の合計が24以上の、トリアルキルモノメチルアンモニウムクロライド、テトラアルキルアンモニウムクロライドや、ベヘニルジメチルアミンの酢酸塩等の炭素数20以上の長鎖アルキル基を持つモノアルキルジメチルアミンとその塩、あるいはラウリルアミンの様な炭素数12以上の長鎖アルキル基を持つモノアルキルの1級アミンなどを例示する事が可能である。このうちここで示した4級アンモニウムの対アニオンとしては、クロライド、プロマイドなどのハロ

ゲン系アニオンおよび酢酸アニオン、ショウ酸アニオン、コハク酸アニオン、クエン酸アニオン等の有機酸由来のアニオンが選択可能である。また3級アミン塩の酸源としては、塩酸、臭化水素酸などの無機酸、酢酸、ショウ酸、クエン酸などの有機酸が選択可能である。

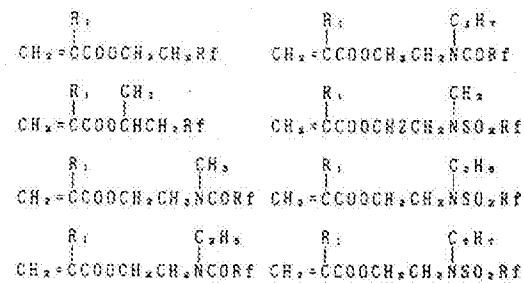
本発明における水分散型のフッ素系撥水撥油剤に50mV以上のゼータ電位を付与せしめる他の方法としては、複合時に側鎖にアンモニウム塩を有する(メタ)アクリレートや側鎖にアンモニウム塩を有する(メタ)アクリルアミドなどのカチオン性側鎖を有している共重合可能な複合性化合物を共重合することが好ましい。

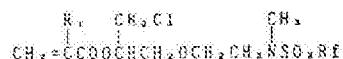
カチオン性側鎖を有している共重合可能な複合性化合物としては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリル酸エステルの塩酸塩、酢酸塩、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩酸塩、酢酸塩やトリメチルアミノエチル(メタ)アクリル酸エステルクロライド、トリメチルアミノエチル(メタ)ア

リル酸エステルアセテート、トリメチルアミノプロピル(メタ)アクリル酸エステルクロライド、トリメチルアミノプロピル(メタ)アクリル酸エステルアセテートなどを挙げることができます。

また、本発明における水分散型のフッ素系撥水撥油剤に50mV以上のゼータ電位を付与せしめる方法として、これらの2つの方法を併用することも可能である。

バーフルオロアルキル基を有するアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルのごときフルオロアルキル基含有の複合し得る化合物としては、





(ここで R_1 は R もしくは CH_3)

を好適なものとしてあげることができ。これらの2種以上、または炭素数の異なる化合物を2種以上併用することも可能である。

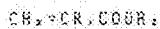
前述の R_1 は炭素数1~20個、好ましくは4~16個の直鎖状または分岐状のポリフルオロアルキル基であり、通常は末端部がポリフルオロアルキル基であるものが選定されるが、末端部に水素原子あるいは塩素原子を含むもの、あるいはオキシボリフルオロアルキレン含有基なども使用可能である。 R_1 の好ましい範囲は、 $C_6F_{13} \dots$ (ただし、 n は4~16の整数を示す) で表わされるバーフルオロアルキル基であり、これが6~12のものが特に好ましい。

これらポリフルオロアルキル基を含有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのごときフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物と共重合可能な化合物としては、以下の

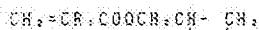
デル、酢酸ビニル、マレイン酸無水物およびマレイン酸ジアルキルエステル、ステレン、オーメチルステレン、ヨーメチルステレン、アクリロニトリル、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、メチルビニルケトンなどが好ましい。また、これらの共重合性化合物は、2種以上併用することも可能である。これらのフルオロアルキル基を含まない重合し得る化合物を共重合させる場合は、溶水性油性や防汚性に加えて、耐ドライクリーニング性、耐洗濯性、溶解性、速さ、触感などの様々な性質を適当に改善し得ることができる。

バーフルオロアルキル基を含有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのごときフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物とこの重合し得る化合物以外の共重合性化合物との共重合性を得るためにには、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの各種の重合方法を採用し得る。また重合の開始方法も、開始剤による重合、放射線重合、光重合などの各種

ごとき、ラジカル反応性の不飽和結合を持つた化合物であり。

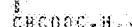
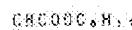


$CH_2=CR_1COO(CH_2CH_2O)_nH$ (nは1~12)



(ここで R_1 はH、または CH_3)

R_1 はH、または C_6H_{5-11} でnは1から23であり好ましくは1~6)などのメタクリル酸およびアクリル酸もしくはそれらのエステル類や下式で示されるような



(ここで R_1 はH、または CH_3)

のごとき(メタ)アクリル酸アミド誘導体、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有ビニルモノマー、エチレン、ビニルアルキルエ

の重合開始方法を採用し得る。本発明における溶水性油剤は、有機溶液や有機分散液の形態でも使用可能であるが、染色工程等への適用や、処理作業環境への影響を考慮すると、分散型の形態で使用されることが好ましい。ゆえに分散媒剤として水可溶性の有機溶剤を併用し、界面活性剤の存在下で水中で乳化重合する方法が好ましい。

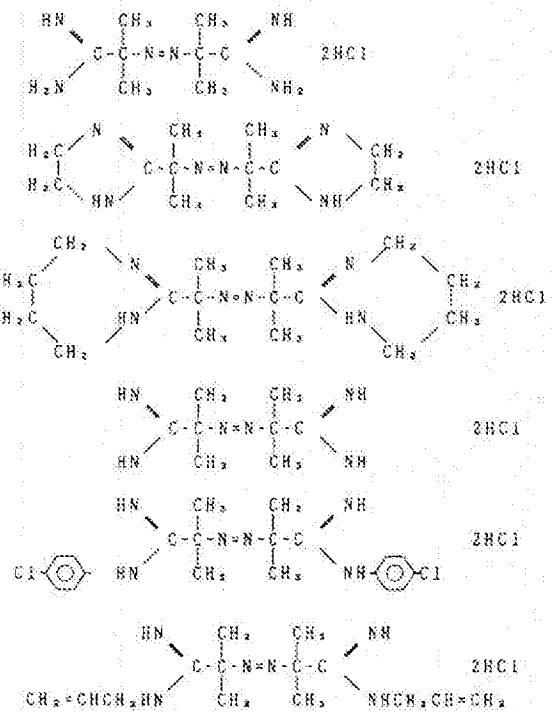
分散型とするための分散剤としての界面活性剤は、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性系等各種のものが採用可能であり、これらを適宜併用してもよい。しかしながら本発明においてはゼータ電位を+50mV以上に設定させる必要があるので、アニオン系の界面活性剤を多量に使用する事は不可能である。ゼータ電位を+50mV以上に設定させるためには、ノニオン系界面活性剤とカチオン系界面活性剤の併用もしくは、ノニオン系界面活性剤とカチオン性樹脂を有している共重合可能な重合性化合物との組合せが好ましい。ノニオン系界面活性剤と

しては、具体的にはポリオキシエチレンモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンモノ（アルキルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノオキシアル酸エステル、ポリオキシエチレンモノアルキルカルボン酸エステル、ソルビタンエステル、ショ糖エステルなどが好ましい。またノエオク界面活性剤の変わりに両性イオン型の界面活性剤を使用することができる。両性イオン型の界面活性剤としてはベタイン型もしくはコリン、エタノールアミン等のリン酸エステル型などを使用するのが好ましい。

カチオン系界面活性剤としては、前述した水に対して溶解性の低い界面活性剤を選択しなければならない。

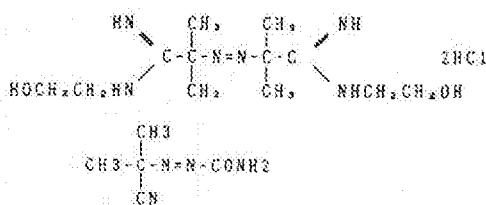
水可溶性の溶剤の存在は、バーフルオロアルキル基を含有する重合しうる化合物の分散性を良好にし、他の共重合性ポリマーとの共重合性を良好にする。この目的に適した溶剤としては、バーフルオロアルキル基を含有する重合し

酸化物系の開始剤のうち水溶性のものをもちいることが好ましい。たとえば、



うる化合物に対して溶解性のある水可溶の溶媒であれば特に限定することなく用いることができるが、アセトン、メチルエチルケトンのごときケトン類、エチレングリコール、ポリエチレングリコールのごときエチレングリコール誘導体および、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテルのごときエチレングリコール誘導体のアルキルエーテル類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールのごときプロピレングリコール誘導体、シクロデキストリン、デキストリンのごときポリエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルのごときエステル類などが好適なものとして例示される。これらの有機溶剤の添加量は、本発明の共重合体 100部あたり、通常 2 ~ 300部好ましくは 5 ~ 120 部の範囲から選定される。

■ お前がいるから、アソコで何をするか決めておこう。



などのアゾ系のアミノ化合物、環状アミノ化合物、フェニル基を含有するアミノ化合物、ニトリル化合物の環状塩などの水溶性の開始剤および過硫酸カリウムなどの水溶性の過酸化物系の開始剤を好適なものとしてあげられる。混合温度は開始剤に応じて選ぶことができるが、通常40℃～80℃が好適である。

本発明の撥水撥油剤を水分散型とした場合に本発明の共重合体の固形分濃度は、特に限定されないが、通常は2～60wt%，好ましくは5～50wt%に調製され、加工にあたっては、これを水によって0.2～16wt%程度に希釈した状態で使用される。そして、かかるエマルション型の撥水撥油剤は、有機溶剤型のものに比して、原

液の引火点が高い、固形分濃度を高くすることが可能であるなどの利点があり、さらに加工時の作業環境汚染を極小にできるなどの種々の利点を有するものである。

本発明の撥水撥油剤は、被処理物品の種類などに応じて、任意の方法で被処理物品に適用され得る。例えば、浸漬塗布等のごとき被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採られる。また、必要ならば適当なる架橋剤と共に適用し、キュアリングを行なっても良い。更に本発明の撥水撥油剤に他の撥水剤や撥油剤あるいは防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料定着剤、防シワ剤などを添加して併用する事ももちろん可能である。

本発明の撥水撥油剤で処理され得る物品は、繊維製品であれば、特に限定なく種々の例をあげることがでくる。例えば、綿、麻、羊毛、綿等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンのご

とき種々の合成繊維、レーヨン、アセテートのごとき半合成繊維、ガラス繊維、セラミックス繊維、アスベスト繊維のごとき無機繊維、あるいはこれらの混合繊維及び織物などがあげられる。

【作用】

本発明において、水分散型のフッ素系撥水撥油剤が、フッ素を含有しているエマルションのゼータ電位を+50mV以上にせしめる事によって高い撥水性を発現される理由については、必ずしも明確でない。しかるに、エマルションのゼータ電位と繊維表面の表面電位の差が水分散型のフッ素系撥水撥油剤の撥水性に大きく影響していることが判った。すなわちゼータ電位の差が大きくなるほど高い撥水性を示すことが判った。ゼータ電位の差が大きいと一般にフッ素系撥水撥油剤は選択吸着がおこり、吸着量が増すことにより、撥水性の差が生じることが予想された。しかるに、実際に処理、評価をおこなってみると同じ共聚合組成で重合し得られた

エマルションにおいては乳化剤等の選択によりゼータ電位を変えて、ゼータ電位の差のいかんにかかわらず、処理布に対して吸着量に差が見られない場合が多く確認された。しかしこの場合でもゼータ電位の差が大きいほど撥水性の差が大きく表われていた。加えて、ゼータ電位の差が小さいために撥水性の不足している処理布であっても、処理時間を延ばしたり、処理温度を上げることによって、ゼータ電位の差の大きい処理剤で得られた撥水性と同等の撥水性を示すことがわかった。すなわち、ゼータ電位の差は、吸着量の差よりもむしろ吸着してからエマルションが造膜するときの造膜過程に影響していることが予想される。繊維の表面電位は多くの場合負に荷電しているので、エマルションのゼータ電位との差は、電気的静電相互作用の結果としてカチオン系界面活性剤やポリマー中のカチオン性側鎖を引きつける引力として働く。吸着後の造膜過程の差とは、この静電相互作用によって、撥水性発現には不要と考えられ

る化合物を表面からすみやかに除き、撥水性発現に必要なフルオロアルキル基の表面配向やその他の共聚合成分の造膜過程を容易にすることで生じる、配向速度、造膜速度の差であると考えられる。

この説明が本発明を何ら限定するものでないことはもちろんである。

【実施例】

次に本発明の実施例についてさらに具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものではない事はもちろんである。

以下の実施例中に示す撥水性、撥油性については、次の様な尺度で示した。すなわち、撥水性は、J I S L - 1005のスプレー法による撥水性ナンバー（下記第1表参照）をもつて表わし、撥油性は下記第2表に示された試験溶液を試験布の上、二ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸透状態により判別した（AATCC - TM 118 - 1966）。

第1表

撥水性 No	状態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表面両面が完全に湿潤を示すもの

第2表

撥油性	試験溶液	表面張力 dyn/cm ²⁵ ℃
8	ルーハブタン	20.0
7	ルーオクタン	21.8
6	ルーテカン	23.5
5	ルードデカン	25.0
4	ルーテトラデカン	26.7
3	ルーハキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン Nujol ¹ の混合溶液	28.5
1	Nujol ¹	31.2
0	1に及ばないもの	-----

ションを得た。ガスクロマトグラフィーによる共重合反応の転化率は93.0~93.8% (フルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に対して) であった。また、全反応モノマーに対する安定乳化エマルションの収率は95~98%であった。

実施例2~6、比較例1~4

実施例1と同様の方法にて、モノマー、乳化剤を変更し乳化重合を行なった。用いたモノマー、乳化剤を第3表に示した。

なお、撥水性ナンバー、撥油性ナンバーに、+印を付したものは、それぞれの性態がわずかに良好なものと示す。

また、セータ電位の測定には、太陽電子製レーザーメータ電位計EZ-A-600を用いた。

実施例1

熱電対式温度計、電流式搅拌機を装着した、ガラス製オートクレーブ(内容積1L)中に、バーフルオロアルキルエチルアクリレート(以下FA) [RCH₂CH₂OCOCR₂CH₃, Rの炭素数は平均8個] 120g、N-メチロールアクリルアミド 4g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル 10g、ジバルミチルジメチルアンモニウムクロライド 2g、アセトン 120g、水 350g、アソビスイソブチルアミジン塩酸塩 1gを加え、搅拌しながら約20分間窒素置換を行ない塩化ビニル 76gを加えたのち、60℃に昇温し、重合を開始させる。60℃で15時間保温搅拌したのち冷却し、圆形分離盤31%のエマル

第3表

実施例	仕込みモノマー組成/仕込み量(g)	ノニオン系乳化剤/仕込み量(g)	カチオン系乳化剤/仕込み量(g)
1	FA/VCE/N-MAM = 120/76/4	オリゴエチレンジアクリレート = 1.0	アクリルアミド/アクリル酸ナトリウム = 2
2	FA/SeA/N-MAM = 120/76/4	オリゴエチレンジアクリレート = 1.0	アクリルアミド/アクリル酸ナトリウム = 4
3	FA/BzMA/SeMA/N-MAM = 120/38/38/4	オリゴエチレンジアクリレート = 1.0	アクリルアミド/アクリル酸ナトリウム = 2
4	FA/VCE/HEA = 120/76/4	オリゴエチレンジアクリレート = 1.0	カロムシン 酸鈉塩 = 2
5	FA/SeA/アクリルメタクリレート/酢酸塩 = 120/74/6	オリゴエチレンジアクリレート = 1.4	なし
6	FA/SeA/アクリルメタクリレート/酢酸塩 = 120/74/6	オリゴエチレンジアクリレート = 1.2	アクリルアミド/アクリル酸ナトリウム = 2
7	FA/SeA/アクリルメタクリレート/酢酸塩 = 120/74/6	オリゴエチレンジアクリレート = 1.2	アクリルアミド/アクリル酸ナトリウム = 2
比較例			
1	FA/VCE/N-MAM = 120/76/4	オリゴエチレンジアクリレート = 1.0	なし
2	FA/VCE/N-MAM = 120/76/4	オリゴエチレンジアクリレート = 1.0	アクリルアミド/アクリル酸ナトリウム = 2
3	FA/SeA/N-MAM = 120/76/4	オリゴエチレンジアクリレート = 1.0	アクリルアミド/アクリル酸ナトリウム = 4
4	FA/SeA/HEA = 120/76/4	オリゴエチレンジアクリレート = 1.0	カロムシン 酸鈉塩 = 4

VCE: 塩化ビニル SeA: ステアリルアクリレート SeMA: ステアリルメタクリレート BzMA: ブチルメタクリレート

HEA: ヒドロキシエチルアクリレート

N-MAM: N-メチロールアクリラミド

オリゴエチレンジアクリレート: Eの付加モル数 平均2.0個

オリゴエチレンジアクリレート: EO付加モル数 平均2.0個

以上の方針にて得られた乳化エマルションの固形分濃度を12重量%にしたラテックスを原液として、撥水撥油性能の試験を行なった。ラテックス原液を水により希釈し、原液の水に対する割合を、1.5%として、撥水性能を測定した。

試験は綿プロード布およびナイロンタフタ布について行ない、撥水撥油処理は次の様に行なった。即ち、前記のごとく希釈したラテックス処理液に試験布を30秒間浸漬し、2本のゴムローラーの間で布をしぼって、ウェットピックアップを綿プロード布の場合60%、ナイロンタフタ布の場合30%とした。次いで、110℃で90秒間乾燥、更に170℃で60秒間熱処理した。かくして得られた処理布について撥水撥油性能を測定した結果をエマルションのゼータ電位の値と共に、下記第4表にまとめて示す。

第4表

実施例	ゼータ電位	撥水撥油性(繊維)		撥水撥油性(化粧品)	
		撥水性	撥油性	撥水性	撥油性
1	50	100	6	100	6
2	60	100	5	100	6
3	50	100	6	100	6
4	56	100	6	100	6
5	52	100	6	100	5
6	56	100	6	100	6
7	58	100	6	100	6
比較例					
1	30	50	3	100	4
2	45	80	5	100	6
3	45	80	5	90	6
4	41	50~70	5	100	6

【発明の効果】

本発明は、エマルションのゼータ電位を+50mV以上にすることによって、従来充分に性能を発現できなかった綿などの天然繊維に対して、満足する撥水性および撥油性を発現させること

が可能となった。また、合成繊維においても、例えはナイロンタフタにおいて、アニオン系のフィックス処理をおこなった布以外では充分に性能が発現しなかったが、本発明によつてエマルションのゼータ電位を+50mV以上にすることによつて、上記のアニオン系のフィックス処理をすることなしに、満足する撥水性および撥油性を発現させることができた。また、エマルションのゼータ電位を上げることによつて、エマルション粒子間の静電相互作用が増大するので、安定性をも改善することができた。

発明人 内川 明
代理人 萩原 亮二
代遞人 安西 鑑夫